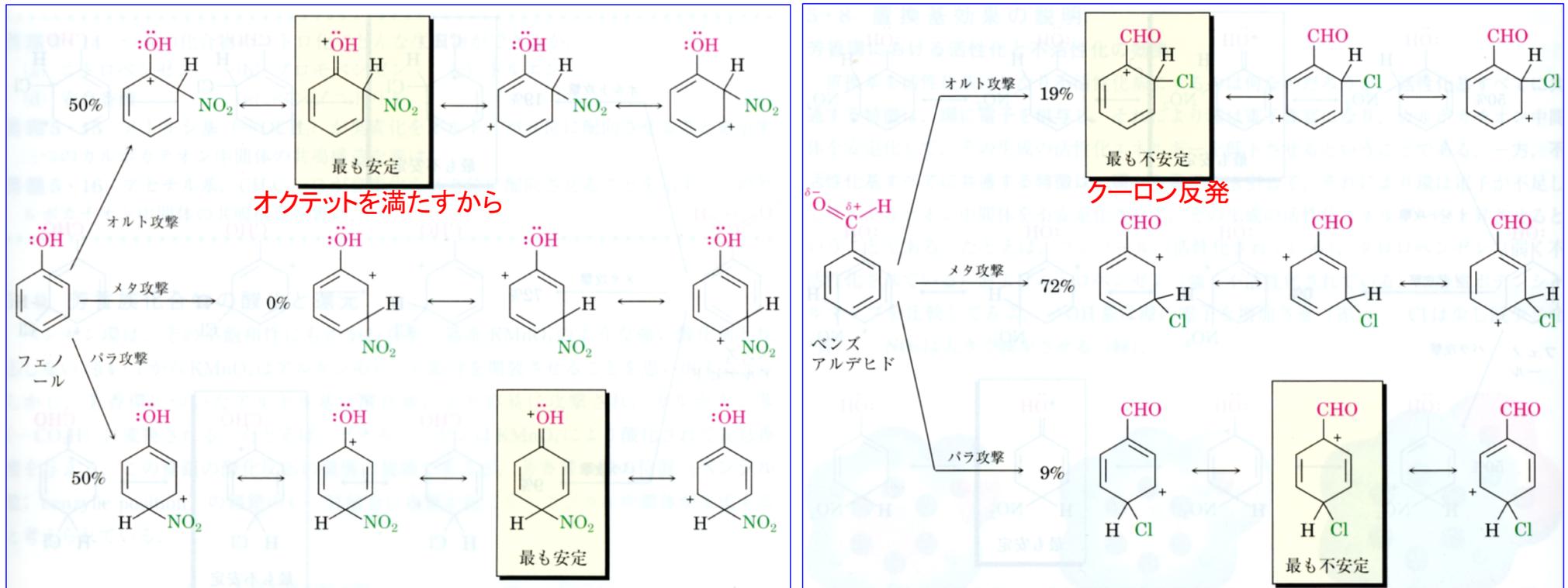


電子供与？求引？

水酸基の *o,p*-配向性を説明せよ。

ニトロ基の *m*-配向性を説明せよ。

- (1) 可能な全ての異性体を与える反応の中間体を描く。
- (2) 安定な中間体を経る方が優先して生成する(競争原理)。



『究極の選択』？

(2') 中間体を安定化する要因は恐らく遷移状態も安定化する。

電子供与？求引？

コラム 8

Hammond の仮説

“ある素反応(1段階の反応)において反応原系(反応物)から遷移状態を経て生成系(生成物)へ変化していくとき、エネルギー的に近い状態は構造的にも類似している”という仮説¹⁾であり、遷移状態の構造に注目すると、“遷移状態は反応原系と生成系のうちエネルギーの高い方の状態に近く、構造的にも似ている”ということになる。言い換えると、吸熱反応では遷移状態は生成系に近く、発熱反応では原系に近いといえる。

不安定な中間体を経る二段階反応では、遷移状態は不安定中間体にエネルギー的に近く構造的にも近いと考えて差し支えない。これが、たとえば S_N1 反応の速度をカルボカチオン中間体の安定性で考察する根拠になっている。すなわち、中間体が安定であれば、遷移状態のエネルギーも低く、反応が速くなるといえる。

奥山「有機化学」丸善 p.76

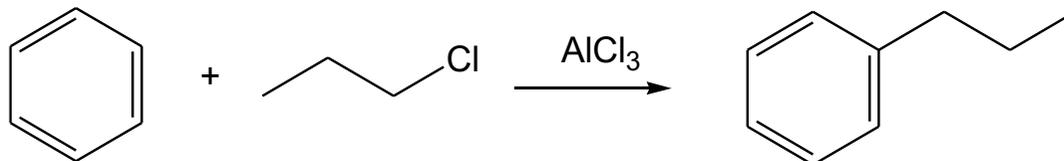
G.S. Hammond, *JACS* **1955**, 77, 334.

(2') 中間体を安定化する要因は恐らく遷移状態も安定化する。

電子供与？求引？

Q: 1-プロピルベンゼンを作りたい。合成スキームを考案せよ。

A: (誤答)

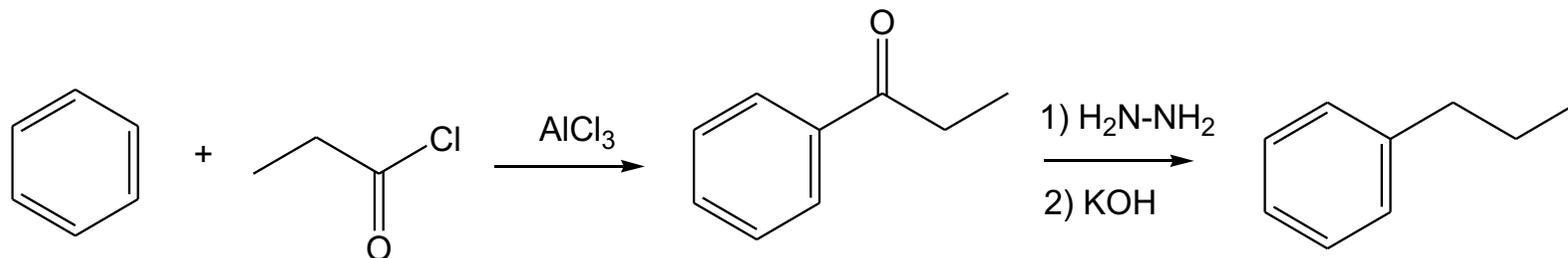


問題点(1): ベンゼン過剰であってもジプロピル、トリプロピル置換体が生成する。アルキル基は活性化基だから。

問題点(2): イソプロピル基が入る。一級カルボカチオンが二級に転移する反応がF.C.反応よりも速いから。

反応系内で、**競争**している副反応に注意をはらうこと。最も**速い**反応が優先生成物を決める。

A: (正答)



カルボニルは不活性化基である。また、アシルカチオンは転移しない。

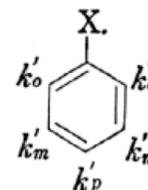
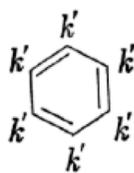
Friedel-Craftsアルキル化は実験室ではほとんど選ばれない。その代わりにF.C.アシル化続いて Wolff-Kishner還元が好まれる。

電子供与？求引？

一置換ベンゼンでは，オルト-，メタ-，パラ異性体を，ベンゼンからは一置換ベンゼンを生ずる．

稲本直樹「反応論による
有機化学」実教 p 69

いま，次のように各位置の反応速度定数をとる．



ベンゼンの6個の位置は同等であり，一置換ベンゼンでは，パラ位が一つ，オルトおよびメタ位はそれぞれ二つあるので

$$k_0 = 6k' \quad k = 2k'_o + 2k'_m + k'_p$$

一置換ベンゼンからのオルト-，メタ-，パラ異性体の生成比を $o\%$ ， $m\%$ ， $p\%$ とすると，これらの生成も競争反応なので

$$\frac{o}{2k'_o} = \frac{m}{2k'_m} = \frac{p}{k'_p} = \frac{100}{2k'_o + 2k'_m + k'_p} = \frac{100}{k}$$

これを適当に組み合わせると

$$f_o = \frac{k'_o}{k'} = \frac{k}{(k_o/6)} \cdot \frac{o\%}{2 \times 100} \quad (5-3)$$

$$f_m = \frac{k'_m}{k'} = \frac{k}{(k_o/6)} \cdot \frac{m\%}{2 \times 100} \quad (5-4)$$

$$f_p = \frac{k'_p}{k'} = \frac{k}{(k_o/6)} \cdot \frac{p\%}{100} \quad (5-5)$$

電子供与？求引？

稲本直樹「反応論による
有機化学」実教 p 69

$$f_o = \frac{k'_o}{k'} = \frac{k}{(k_o/6)} \cdot \frac{o\%}{2 \times 100} \quad (5-3)$$

$$f_m = \frac{k'_m}{k'} = \frac{k}{(k_o/6)} \cdot \frac{m\%}{2 \times 100} \quad (5-4)$$

$$f_p = \frac{k'_p}{k'} = \frac{k}{(k_o/6)} \cdot \frac{p\%}{100} \quad (5-5)$$

ここで、 f_o, f_m, f_p は、ベンゼンの各位置の反応性を 1 としたときの、一置換ベンゼンのオルト-, メタ-, パラ位の反応性となり、これらの値を部分速度係数 (partial rate factor) という。

このようにして、ある条件下でのニトロ化で得られた結果を表 5-2 に示す。

表 5-2 一置換ベンゼンのニトロ化

置換基	異性体比 (%)			k/k_o	f_o	f_m	f_p
	<i>o</i>	<i>m</i>	<i>p</i>				
CH ₃	56.5	3.5	40.0	24	42	2.5	58
(CH ₃) ₃ C	12.0	8.5	79.5	15.7	5.5	4.0	75
Cl	29.6	0.9	68.9	0.033	0.029	0.0009	
Br	36.5	1.2	62.4	0.030	0.033	0.0011	0.112
NO ₂	6.4	93.2	0.3	~10 ⁻⁷	1.8 × 10 ⁻⁶	2.8 × 10 ⁻⁵	2 × 10 ⁻⁷
CO ₂ C ₂ H ₅	28.3	68.4	3.3	0.0003	2.5 × 10 ⁻⁴		5 × 10 ⁻⁵

電子供与？求引？

相対反応性，部分速度係数と配向性の関係をながめると，次の三つに分類

稲本直樹「反応論による
有機化学」実教 p69

できる。

1) 各位置ともベンゼンよりすべて活性化されている ($f > 1$) が，メタ位より，オルト-，パラ位がより活性化されているもの，すなわち，オルト，パラ配向性のもの。このようなものは， $-\text{OH}$ ， $-\text{O}^-$ ， $-\text{OR}$ ， $-\text{OAr}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NR}_2$ ， $-\text{NHCOCH}_3$ ， R ， Ar など。

2) 各位置がベンゼンよりすべて不活性化されている ($f < 1$) が，メタ位よりも，オルト-，パラ位の不活性化の程度の少ないもの，すなわちオルト，パラ配向性のもの。このようなものは， F ， Cl ， Br ， I ， $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ， $-\text{CH}=\text{CHNO}_2$ など。

3) 各位置がベンゼンよりすべて不活性化されている ($f < 1$) が，オルト-，パラ位がメタ位よりも不活性化されているもの，すなわちメタ配向性のもの。

このようなものは， $-\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$ ， $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ ， $-\text{CF}_3$ ， $-\text{CCl}_3$ ， $-\text{SO}_3\text{H}$ ， $-\text{SO}_2\text{R}$ ， $-\text{CO}_2\text{H}$ ， $-\text{CO}_2\text{R}$ ， $-\text{CONH}_2$ ， $-\text{CHO}$ ， $-\text{COR}$ ， $-\text{CN}$ ， NO_2 など。

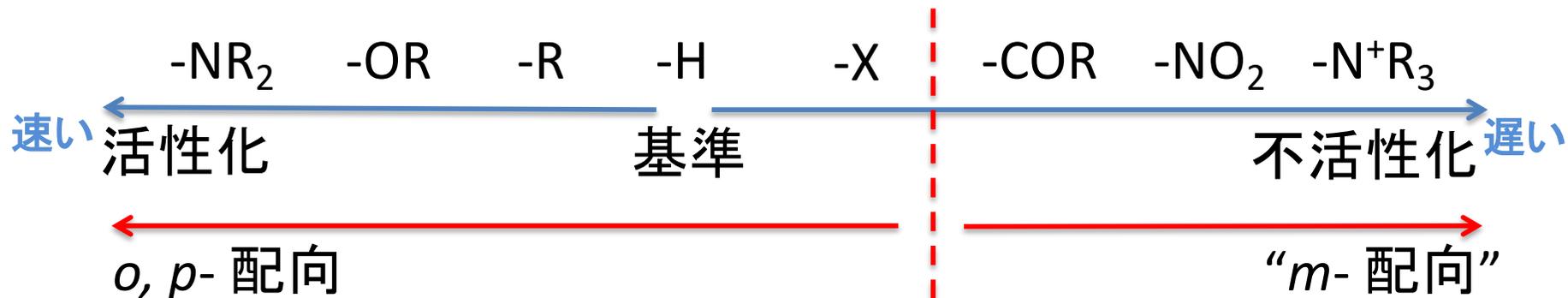
電子供与？求引？

◆ 種々の官能基のI効果とM効果

	電子供与性	電子求引性
	官能基から電子が押し出される	官能基の方へ電子が引き込まれる
I効果 単結合系の電子を偏らせる効果	$\left(\begin{array}{l} -O^{\ominus}, -S^{\ominus} \\ -R(-CH_3, -CH_2CH_3 \text{ など}) \\ -Si(CH_3)_3 \\ -SO_3^-, -CO_2^- \end{array} \right)$	$-F, -Cl, -Br, -I$ $-OH, -OR, -NH_2, -NR_2, -NR_3^{\oplus}$ $-CHO, -COR, -COOH, -COOR,$ $-CONH_2$ $-CN, -NO_2 \quad -SO_3H, -S(O)_2R, -S(O)R$
M効果 共役系の電子を偏らせる効果	$-O^{\ominus}, -S^{\ominus}$ $-OH, -OR, -NH_2,$ $-R(-CH_3, -CH_2CH_3 \text{ など})$ $-F, -Cl, -Br, -I$	$-CHO, -COR, -COOH, -COOR,$ $-CONH_2,$ $-CN, -NO_2$

杉森 彰 著「演習有機化学」(サイエンス社)
(一部改編)

電子供与？求引？



共鳴(M)効果

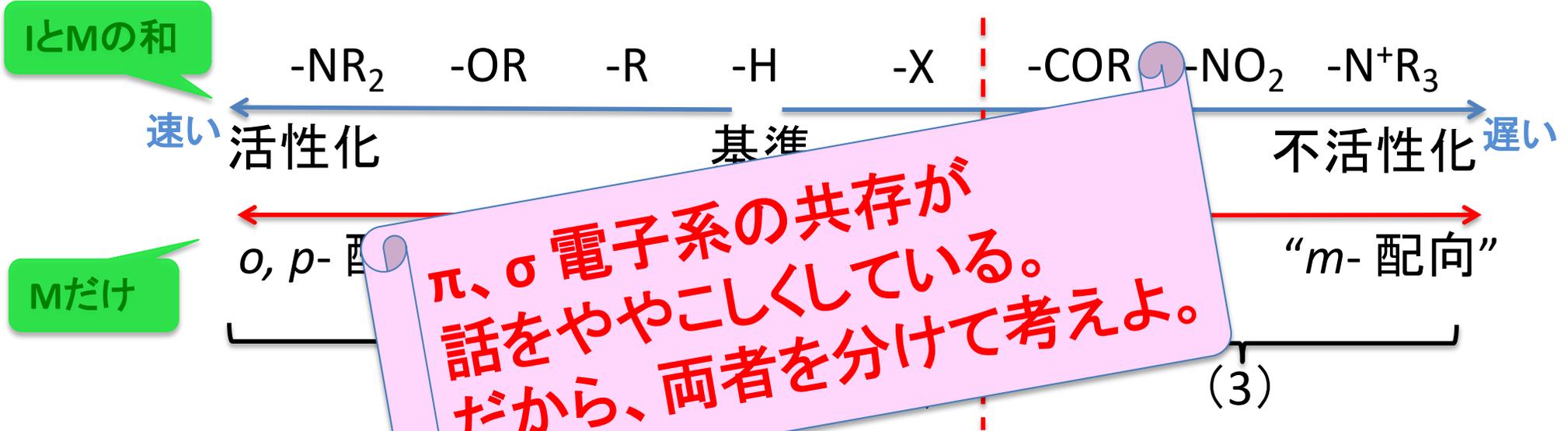
	-M	-M	-M	-	-M	+M	+M	-
	lone-pair を持っている、 π 電子押す。					空2p _z を持っている、 π 電子引く。		

誘起(I)効果

	+I	+I	-	-	++I	+I	+I	+I
	電気陰性度に従い、 σ 電子引く。押すものはない。+Iと-Mの共存では-Mが勝る。							

アゾカップリング	○	○	X	→ 反応しない				
臭素化	◎	○	○	→ 触媒必要				
Friedel-Crafts	○	○	○	○	△	X	→ 反応しない	
ニトロ化	○	○	○	○	○	○	△	△

電子供与？求引？



メモ

【1】配向性を決めるのはπ電子の効果、つまり共鳴効果 (M) である。この効果は、共役骨格炭素上を一つ飛ばしに働く。つまり本系では、 o -, p -位で強く働く。 o -, p -位の反応を特に速くするか (o, p -配向)、特に遅くするかが配向性の原因となる。

【2】 m -配向という語は本質的なものではない。「 m -が難しいけど、 o -, p -がもっと難しいから、しかたなく m -に行く」という消極的選択の結果である。

【3】誘起効果 (I) は、σ電子の効果であり、原子の電気陰性度が支配する。ベンゼン環全体の反応活性に対しては、I と M の両方が影響する。

【4】M と I とが共存する場合には、一般には M が勝る。そう考えると上記分類の (1) と (3) は容易に理解できる。しかし、ハロゲンは窒素族や酸素族に比べて電気陰性が強いので、M 効果とかなり拮抗する。それが上記のボーダー (2) となって現れる。

有機化学ビギナーが必ず持つ疑問に答えましょう

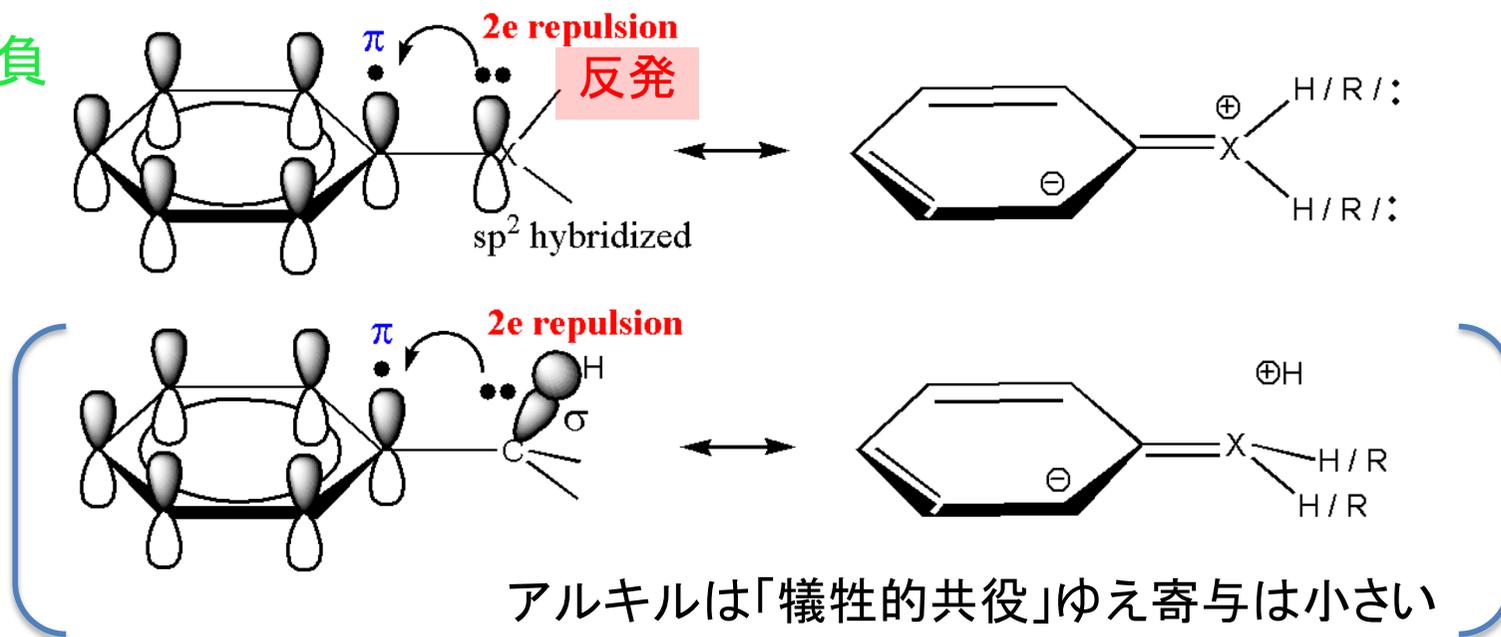
Q: NやOは電気陰性原子だから、電子求引基になるはずでは？

A: 実は σ 電子系では電子求引基として働くので、電気陰性度からの予想は正しい。

σ 電子系の効果と π 電子系の効果を分ける。そうすると、 π 電子を供与することで説明できる。

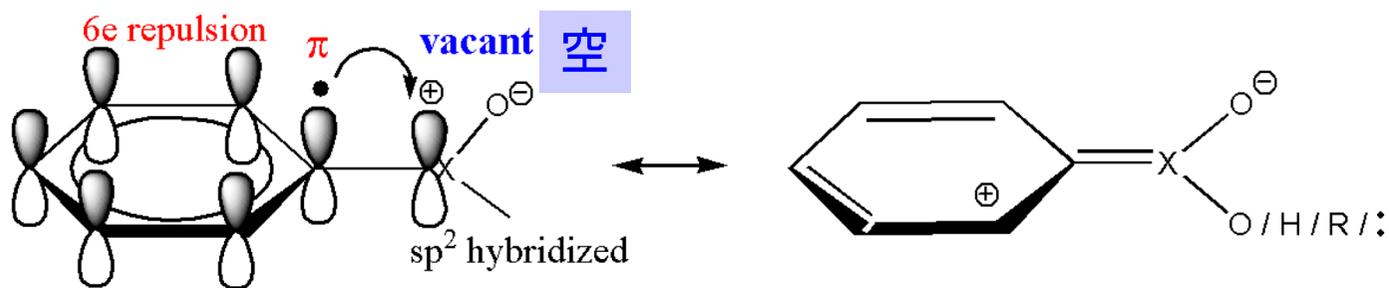
-M 置換基は *o,p*-を特に活性化。序列: 陰イオン >> N > O > Hal

π 供与
押す方を負

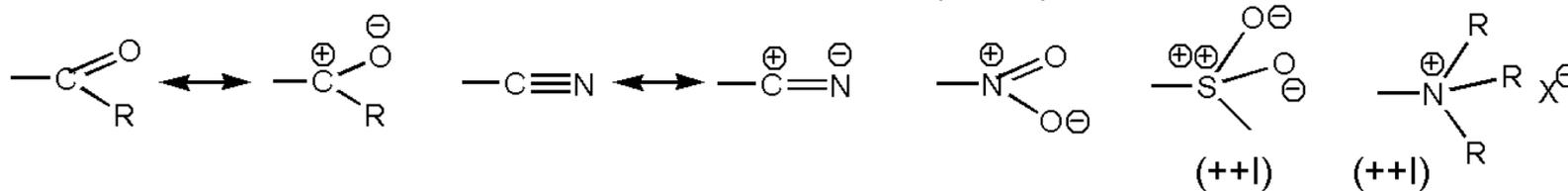


+M 置換基は *o,p*-を特に不活性化。序列: COR < NO₂ << 陽イオン

π 求引
引く方を正

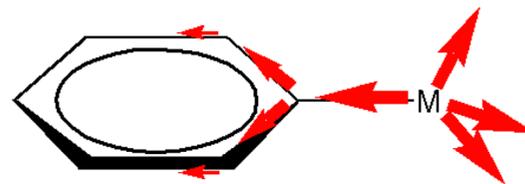


寄与構造で陽イオン中心ができるものは +M (or +I)

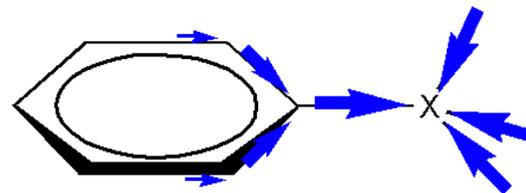


-I (負は供与側) 置換基はほとんどない。置換部位にかかわらず**活性化**。
 σ 押す

数少ない例の一つは
金属元素の置換基、 $-\text{SiMe}_3$ とか。

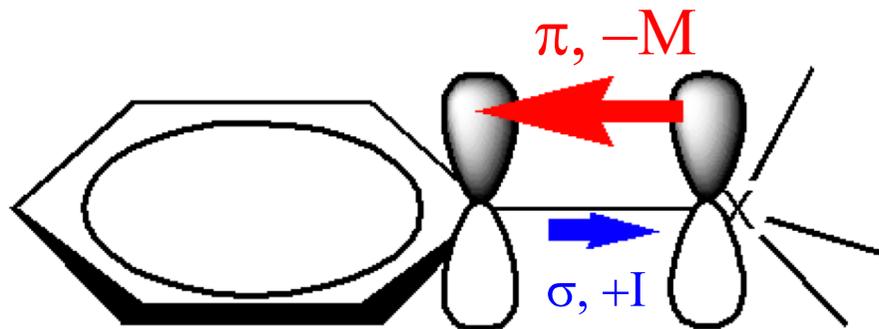


+I (正は求引側) 置換基は非常に**多い**。置換部位にかかわらず**不活性化**。
 σ 引く
ヘテロ原子といえ、通常 $\chi(X) > \chi(C)$ だから。CORやCNなど遠隔も効く。



!! 重要 !!

一般に、M効果の方がI効果より勝る。NやO原子のように $-\text{M}$ は+Iに勝る。
 π 電子が表層にあるため、性能や反応性に対して効果的なためであろう。



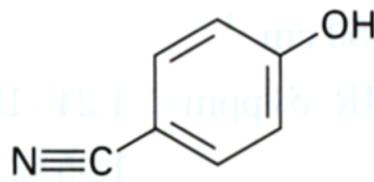
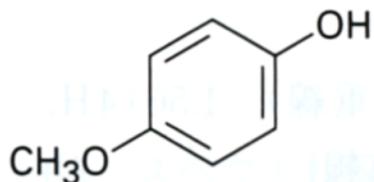
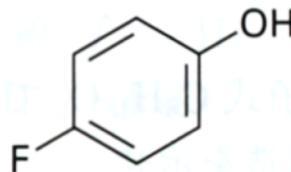
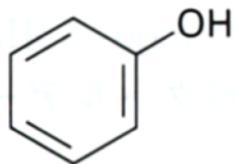
置換基X側から見ると、

GIVE and take

併せると「供与基、活性化基」

マクマリー「有機化学 生体反応...」東京化学同人 p.401 から

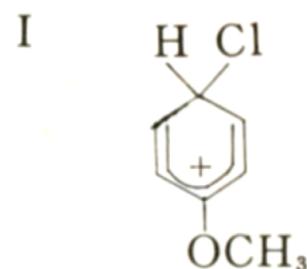
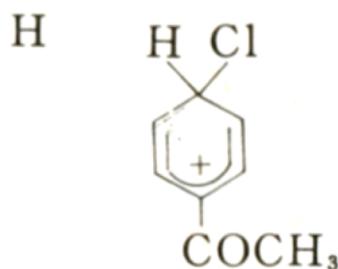
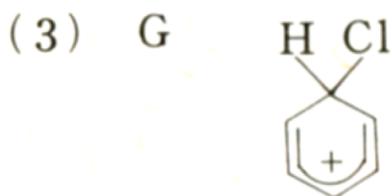
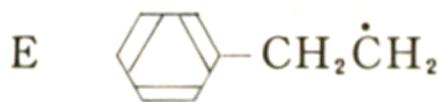
13・50 次の置換フェノールを酸性度が低いものから順に並べよ。



杉森 彰 著「演習有機化学」(サイエンス社)p 76 昔の演習指定教科書から

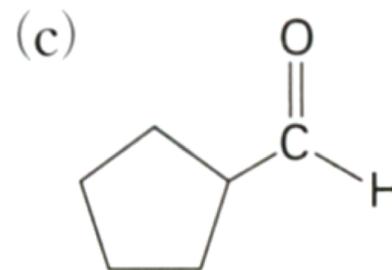
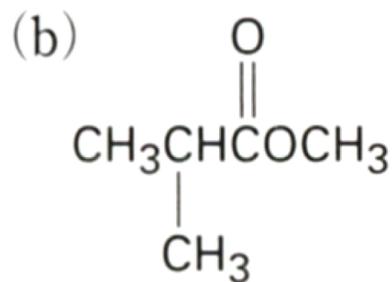
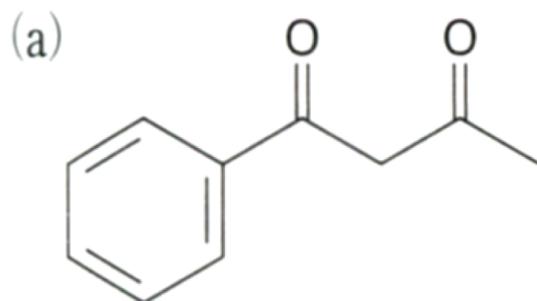
-例題 3-

つぎの各組の反応中間体を安定な順に並べよ。



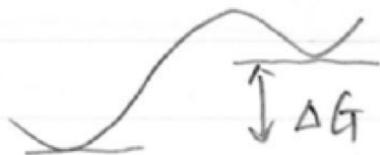
例題 17・1 化合物中の酸性の強い水素原子を識別する

次に示す化合物それぞれの最も酸性の強い水素原子を示し，酸性度の高い順に並べよ



電子供与基や電子求引基が陽イオン中心や陰イオン中心に与える影響

酸性の強さ



$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad \text{大文字K}$$

A⁻が(AHに比べて)より安定化されると平衡は右進へ。

電荷を非局在化 → 溶媒和がゆるくてよい → イオンが安定

A⁻の場合 電子求引基が安定化。
(カチオンの場合 電子供与基)

カルボアニオンの安定性
類似の議論

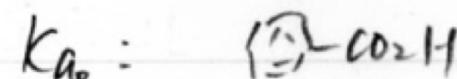
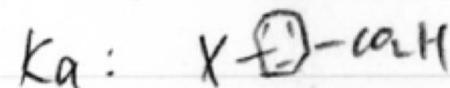
塩基性の強さ

カルボカチオンの安定性においても類似の議論

Hammettの考えたこと = 置換基の電子効果の定量化

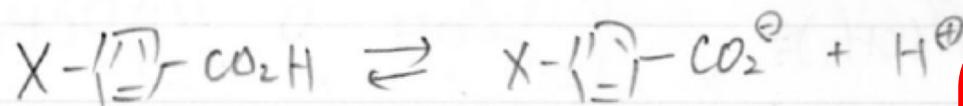
置換基の実際の値 K_a から置換基定数 σ を定めた。

$$\sigma = \log \frac{K_a}{K_{a_0}}$$



$$= -(pK_a - pK_{a_0})$$

P-置換



CH₃O-

$pK_a = 4.47$

H-

$= 4.20$

NO₂-

$= 3.42$

弱酸
↑
↓
強酸

pK_a 目盛で
(基準) $\rightarrow 0.27$ 弱酸
 $\rightarrow 0.78$ 強酸

P-位はM効果が強く働く

これを置換基定数に！

Hammettの考えたこと

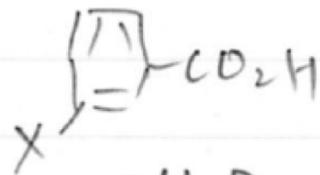
I 効果だけの場合

H-CH ₂ CO ₂ H	pKa	4.76	
Cl-CH ₂ CO ₂ H		2.86	
CH ₃ O-CH ₂ CO ₂ H		3.58	CH ₃ O は +I.
Cl-CH ₂ -CH ₂ CO ₂ H		4.08	

m-置換 と p-置換

↑
I効果が主

↑
M効果が主 (Iは遠いので弱くなる)



m-CH ₃ O-	pKa	4.09
m-NO ₂		3.49

pKa 目盛で
0.11 強くなる。
0.71 強くなる。

O-置換は立体効果があるので評価しづらい。

これを置換基定数に！

σ_p と σ_m は別扱い定数

Table 4.1 (a) Hammett substituent constants from dissociation constants of benzoic acids

$$(m, p)\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_A} (m, p)\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}, 25^\circ\text{C});$$

$$\log K_A(\text{X}) - \log K_A(\text{H}) = \rho K_A(\text{H}) - \rho K_A(\text{X}) = \sigma$$

X	ρK_A		σ	
	<i>meta</i>	<i>para</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
	—NH ₂	4.60	4.86	-0.40
—OH	4.08	4.60	+0.12	-0.40
—OMe	4.09	4.47	+0.11	-0.27
—Me	4.27	4.37	-0.07	-0.17
—H		4.20		0.00
—F	3.86	4.13	0.34	0.07
—Cl	3.83	4.00	0.38	0.20
—Br	3.82	3.97	0.38	0.23
—I	3.85		0.35	
—CN	3.61	3.56	0.59	0.64
—NO ₂	3.45	3.45	0.75	0.75

(b) Substituent constants¹⁷ for LFER use

Substituent	σ_m^0	σ_p^0	σ_p^+	σ_p^-	σ_I	σ_R
—NMe ₂	-0.10	-0.32	-1.7		0.06	-0.52
—OMe	0.1	-0.12	-0.78		0.34	-0.45
—NHAc	0.14	0.0	-0.6		0.29	-0.25
—OAc	0.39	0.31			0.38	-0.21
—SMe	0.14	0.06	-0.6	0.04	0.23	-0.20
—SAc	0.39	0.44			0.21	0.01
—Me	-0.06	-0.14	-0.3		0.01	-0.11
— <i>tert</i> -Bu	-0.09	-0.15	-0.26		-0.03	-0.12
—Ph	0.05	0.05	-0.18		0.10	-0.11
—F	0.34	0.15	-0.07		0.52	-0.32
—Cl	0.37	0.34	0.11		0.47	-0.23
—Br	0.37	0.26	0.15		0.47	-0.19
—I	0.34	0.28	0.13		0.42	-0.16
—CHO	0.41	0.47		1.04	0.25	0.26
—COMe	0.36	0.47		0.82	0.28	0.16
—COOR	0.35	0.44		0.74	0.31	0.16
—CN	0.62	0.71		0.99	0.57	0.13
—SOMe	0.21	0.17		0.73	0.50	0.00
—SO ₂ Me	0.64	0.73		1.05	0.55	0.12
—NO ₂	0.71	0.81		1.23	0.65	0.15
—CF ₃	0.46	0.53		0.65	0.42	0.11
—NMe ₃	1.04	0.88			0.73	0
— ⁺ SMe ₂	1.00	0.90		1.16	0.89	0.17
Additional values						
—NH ₂	-0.09	-0.30	-1.3		0.12	-0.48
—NPh ₂	-0.07	-0.19	-1.4			
—OH	0.02	-0.22	-0.92		0.25	-0.43
—OTos	0.36	0.33			0.58	
—OPh	0.26	0.05	-0.5		0.38	-0.34
—CH=CH ₂	0.08	-0.08	0.18		0.08	-0.05
—C≡CH	0.2	0.23			0.3	0.07
—CH ₂ Ph	-0.05	-0.06	-0.27		0.03	-0.12

Table 4.1 (Continued)

Substituent	σ_m^0	σ_p^0	σ_p^+	σ_p^-	σ_I	σ_R
—CH ₂ CN	0.16	0.18	0.12		0.18	-0.09
—CH ₂ NH ₂	-0.03	-0.11			0.08	-0.16
—CH ₂ OH	0.01	0.01	0.01		0.05	0.0
—CH ₂ F	0.11	0.1			0.18	-0.02
—CH ₂ Cl	0.11	0.12			0.16	0.0
—CF(CF ₃) ₂	0.37	0.53			0.48	0.0
—SiMe ₃	0.11	0.0		0.11	-1.13	0.06
—HgMe	0.43	0.1				
—PR ₂	0.05	0.03			0.08	-0.05
—P(OR) ₃	0.12	0.15			0.09	0.06
—COCF ₃	0.63	0.80			0.58	0.33
—CONH ₂	0.28	0.31		0.62	0.33	0.0
—COOH	0.35	0.44		0.73	0.32	0.29
—COCl	0.53	0.69			0.38	0.21
—NHSO ₂ Me	0.20	0.03			0.32	
—N≡C	0.48	0.49			0.57	0.02
—NCO	0.3	0.24			0.36	-0.4
—N=NPh	0.29	0.33		0.7	0.19	0.0
—NO	0.49	0.65		1.46	0.33	0.32
—SO ₂ NMe ₂	0.71	0.9		1.06	0.44	0.0
—CH ₂ NMe ₂	0.40	0.44				
—(CH ₂) ₂ NMe ₂	0.16	0.13				
—COO ⁻	0.09	-0.05			-0.15	
—SO ₃ ⁻	0.05	0.09			0.2	0.07
—D					-0.0021	-0.0003

magnitude of σ^0 express the capability of a substituent to perturb its electronic environment. However, it will be noticed that the Hammett equation requires different values of σ to be assigned to the same groups depending on their orientation, *meta* or *para*. Moreover, even the sign of σ may change according to its location: for *m*-OMe, $\sigma_m = +0.10$ (electron-withdrawing); for *p*-OMe, $\sigma_p = -0.12$ (electron-donating). The σ values are then only characteristic of a substituent in a particular context. These observations can be explained if the electronic perturbation produced by a substituent is the resultant of two (or more) independent effects operating simultaneously. The model will now be examined.

ハメットの置換基定数の一覧

“Physical Organic Chemistry”

Neil S. Isaacs, John Wiley & Sons, 1986 から。

C. Hansch et al. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195
には数百の置換基定数がまとめられている。

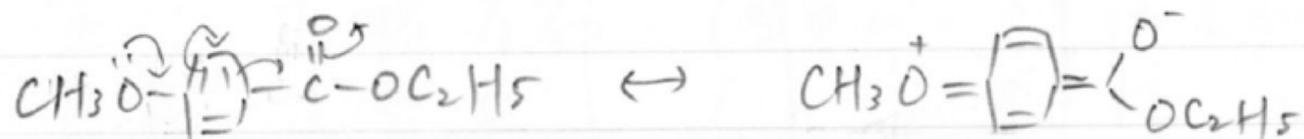
Hammettの考えたこと

§ 1.3 反応速度に与える影響.

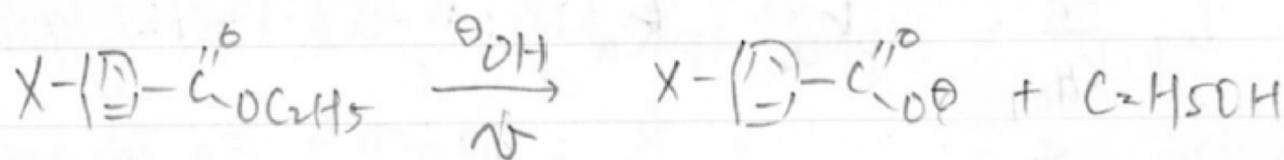
求核アシル置換



反応性の根拠は $-\overset{\delta-}{\underset{\delta+}{C}}-$ である。

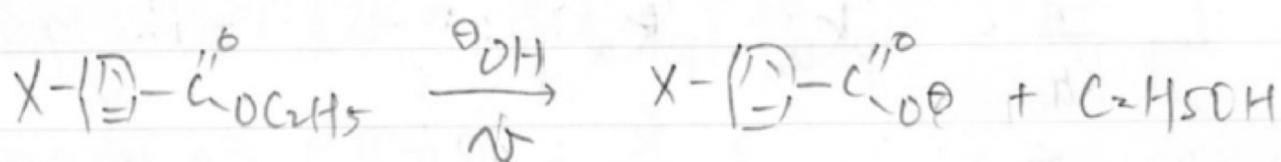


電子供与基は $C^{\delta+}$ 性を低くする。→ 反応が早い。



$\nu = k [X-\overset{\delta-}{\underset{\delta+}{C}}-\overset{\delta+}{C}-OC_2H_5] [OH^{\ominus}]$ Practicalな分解は2次反応
小文字

Hammettの考えたこと



$$v = k [X-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5] [\text{OH}^-]$$

小文字k

アセチル加水分解は2次反応

p-CH₃O-

相対k

0.235

H

1

p-NO₂-

85.1

m-CH₃O-

1.79

m-NO₂-

47.7

これはきっと
置換基定数
に関連するに
違いない!

電子吸引基は 加速 電子反応

求核反応の証拠

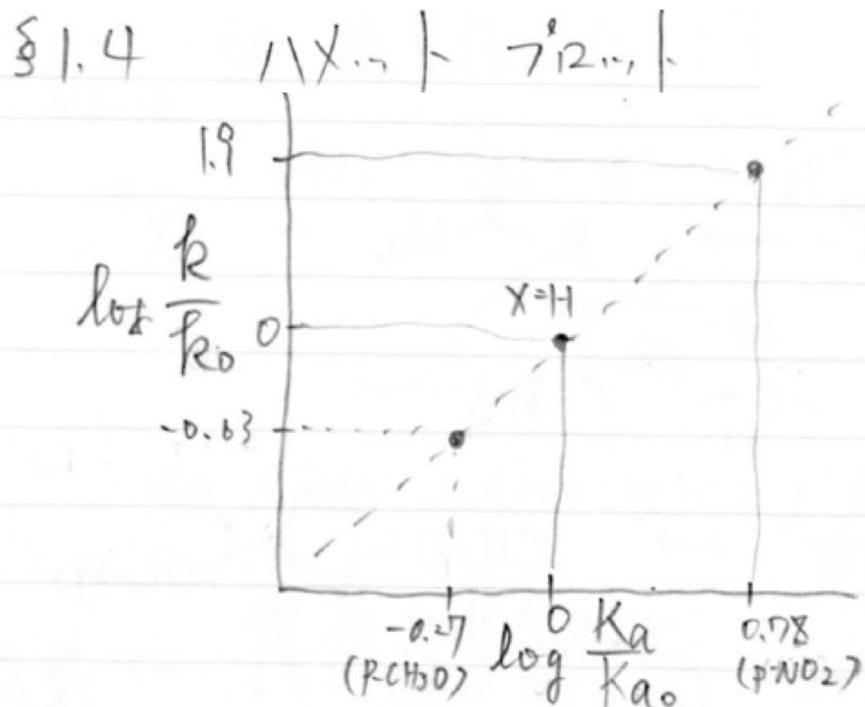
NO₂は mより pが 加速.

} R効果の強弱

CH₃Oは pより mが 速い.

(M)

Hammettの考えたこと



添字ゼロは X=H

$$\log \frac{K_a}{K_{a0}} = pK_{a0} - pK_a$$

反応定数

直線に 乗る $\rightarrow \log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma$

ρ 傾き, $\sigma = \log \frac{K_a}{K_{a0}}$ 置換基定数

本来異分子物理化学の現象

reaction substituent

平衡定数 と 反応速度定数

に 相関

Hammettの考えたこと

§1.4 ハット フロント

なぜか? 平衡にかかると自由エネルギー ΔG

反応活性化状態にかかると「活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger 」

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \log \frac{K_a}{K_{a_0}}$$

$$-\frac{\Delta G^\ddagger}{2.3RT} - \left(-\frac{\Delta G_0^\ddagger}{2.3RT} \right) = \rho \left[-\frac{\Delta G}{2.3RT} - \left(-\frac{\Delta G_0}{2.3RT} \right) \right]$$

$$-\Delta G^\ddagger + \Delta G_0^\ddagger = \rho (-\Delta G + \Delta G_0)$$

$$\Delta(\Delta G^\ddagger) = \rho \Delta(\Delta G)$$

↑ ↑ 反応座標にかかると差
置換基をかえたときにかかると差

自由エネルギーの直線関係

Linear Relationship of Free Energy **LRFE**

ΔH が一定か, ΔS が一定か, ΔH と ΔS が比例しているか。
→ 置換基をかえても反応様式が同一。

Hammettの考えたこと

はじめ

ρ 置換定数 ($\leftarrow pK_a$ から)

正: 電子吸引

負: 電子供与

ρ 反応定数 (7⁹12-トの傾きから)

正: 求核反応 (基質が $\delta+$ 性及び中心)

負: 求電子 (" $\delta-$ 性 ")

ハット式

113113¹⁶ 反応の速度の予想

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma$$

よって、 σ は I, M 効果両方の和 α の意味がある。
分離可能な試みがある。

$$\sigma_p = \sigma_I + \sigma_M$$

$$\sigma_m = \sigma_I + \alpha \sigma_M \quad (\alpha \doteq 0.33)$$

★ 有機反応速度論入門 (稲本直樹) より 置換基定数、ハメット則

【演習 43】 *m*-および *p*-シアノ安息香酸の水中 20°C での解離定数はそれぞれ、 2.51×10^{-4} 、 2.82×10^{-4} である。同条件での安息香酸の解離定数は 6.76×10^{-5} である。これから、CN のメタおよびパラの σ 値を求めよ。

【演習 45】 85% エチルアルコール中、25°C での *p*-アミノおよび *p*-ニトロ安息香酸エチルのアルカリ加水分解の二次反応速度定数は、それぞれ、 1.27×10^{-5} 、 $5.67 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ である。同条件下での、安息香酸エチルおよび 3-メトキシ-5-ブロム安息香酸エチルのアルカリ加水分解の二次反応速度定数を求めよ。

置換基定数、 $\sigma_{\text{p-NH}_2} = -0.66$ 、 $\sigma_{\text{p-NO}_2} = 0.78$ 、 $\sigma_{\text{m-OCH}_3} = 0.115$ 、 $\sigma_{\text{m-Br}} = 0.391$ を使う。

(ヒント) 題意前半から、反応定数 (ハメットプロットの傾き) を出す。次に、このプロットから未知化合物の反応速度定数を予測する。置換基効果には加成分則が成り立つ。

$$\begin{aligned} [43] \quad \sigma_{\text{m-CN}} &= \log K_{\text{m-CN}} - \log K_0 = -3.60 + 4.17 = +0.57 \\ \sigma_{\text{p-CN}} &= \log K_{\text{p-CN}} - \log K_0 = -3.55 + 4.17 = +0.62 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [45] \quad \sigma_{\text{p-NH}_2} &= -0.66, \quad \sigma_{\text{p-NO}_2} = 0.78 \quad (\text{傾き}) \\ \log \frac{k_{\text{p-NO}_2}}{k_0} &= \rho \sigma_{\text{p-NO}_2} \quad \text{から} \quad \log \frac{k_{\text{p-NH}_2}}{k_0} = \rho \sigma_{\text{p-NH}_2} \quad \text{より} \\ \log \frac{k_{\text{p-NO}_2}}{k_{\text{p-NH}_2}} &= \rho (\sigma_{\text{p-NO}_2} - \sigma_{\text{p-NH}_2}) \\ \text{代入して} \quad \log \frac{5.67 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{1.27 \times 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} &= \rho (0.78 + 0.66) \\ \rho &= 2.53 \end{aligned}$$

未知化合物の k_0 を求める

$$\log \frac{5.67 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{k_0} = 2.53 \times 0.78, \quad \therefore k_0 = 6.0 \times 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

加成分則を用いて $\sigma_{\text{m-OCH}_3} = 0.115$ 、 $\sigma_{\text{m-Br}} = 0.391$ を代入

$$\log \frac{k}{6.0 \times 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 2.53 (\sigma_{\text{m-OCH}_3} + \sigma_{\text{m-Br}}) \quad \therefore k = 1.1 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

★ 有機化学演習 (湊宏) より ハメット則

アドバンス
です
チャレンジ
しましょう

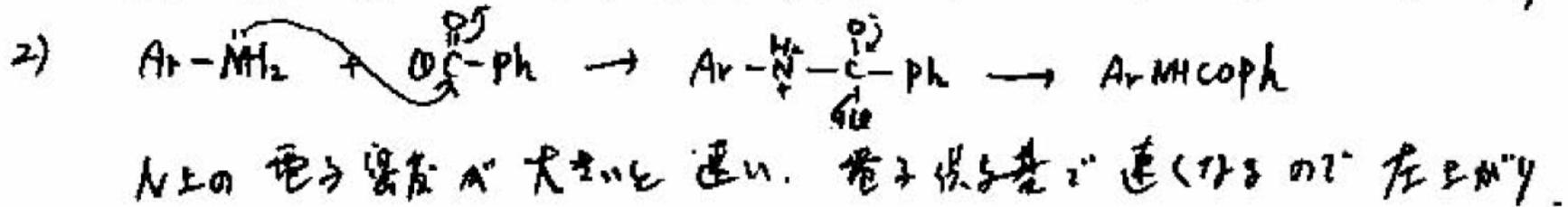
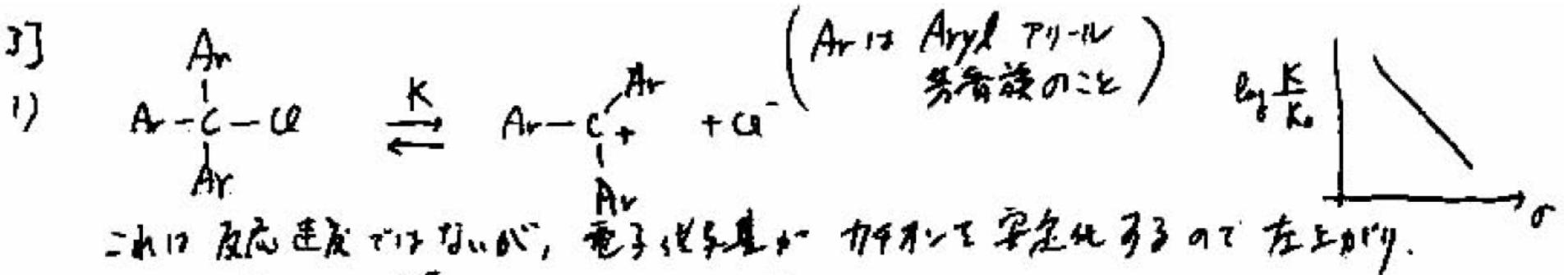
—— 例題 25・3 ——

つぎの各反応について得られた ρ 値を反応機構から説明せよ.

- 1) $(X-C_6H_4)_3C-Cl$ のイオン解離平衡 (液体 SO_2 , $0^\circ C$): $\rho = -3.974$
- 2) $X-C_6H_4-NH_2$ のベンゾイル化速度 (ベンゼン, $25^\circ C$): $\rho = -2.781$
- 3) $X-C_6H_4CH_2Cl$ の加水分解速度 (50% アセトン, $60^\circ C$): $\rho = -1.688$
- 4) *cis*- $X-C_6H_4-N=N-C_6H_4-X$ の異性化速度 (ベンゼン, $25^\circ C$): $\rho = -0.610$
- 5) $X-C_6H_4CO_2Et$ の酸加水分解速度 (60% エタノール, $100^\circ C$): $\rho = 0.144$
- 7) $X-C_6H_4COCH_3$ の側鎖の臭素化 (水, $25^\circ C$): $\rho = 0.417$
- 8) $X-C_6H_4-OH$ のイオン解離平衡 (水, $25^\circ C$): $\rho = 2.113$
- 9) $X-C_6H_4CHO$ への HCN の付加速度 (エタノール, $25^\circ C$): $\rho = 2.329$
- 10) $X-C_6H_4CO_2CH_3$ のけん化速度 (60% アセトン, $0^\circ C$): $\rho = 2.460$

(ヒント) 反応機構をきちんと書け。電子求引基が加速する反応か、減速する反応か (つまりそれぞれ ρ が正か負か) を定性的に言えるだけでよい。

[25.3]



3) カチオンの安定性で支配される S_N1 . (1)と同じ
 カチオンが平衡濃度よりも高いと反応は速い。おなじ左上がり。

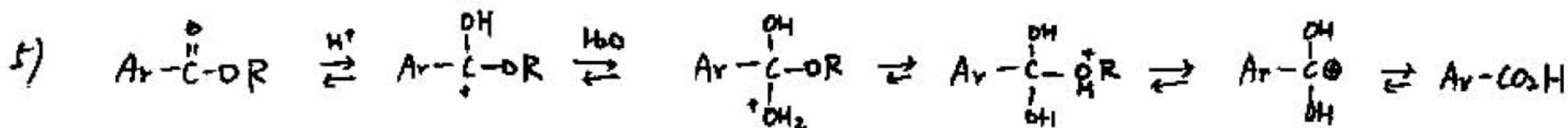
4) (これは少々不可解)

電子供与基が $N=N$ 二重結合に及びると二重結合性が弱められる。

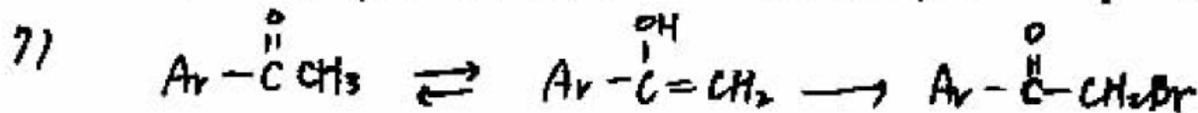
反結合性軌道に電子が配置されることを考えればよい。したがって供与基は異性化を促進する。



(ヒント) 反応機構をきちんと書け。電子求引基が加速する反応か、減速する反応か (つまりそれぞれ ρ が正か負か) を定性的に言えるだけでよい。

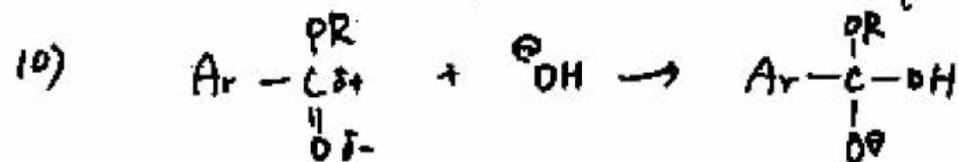
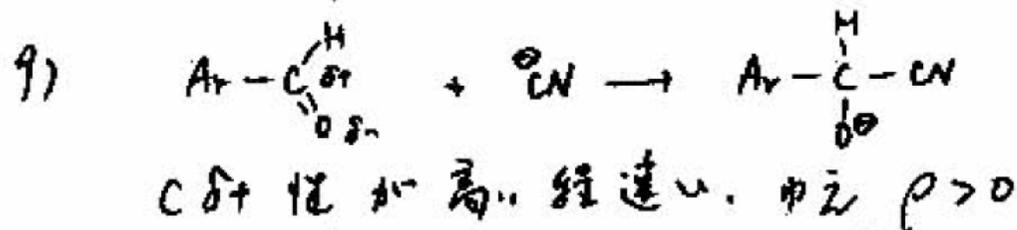


複雑な平衡を経るので、電子供与が加速する段階と電子吸引が加速する段階とで効果が相殺されている。結果として ρ の絶対値は小さい。



II-121Eに準拠。電子吸引基は CH_3 の酸性を高めるので速く反応 (右上がり)

8) 電子吸引基が酸性を高めるのは安息香酸の場合と同様。ゆえに正の相関。



(9)と同様。しかし (5) との違いには注意を払う必要がある。反応機構が異なる。